

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-286895

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

C07C 69/54

C07C 67/08

(21)Application number : 04-092639

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1992

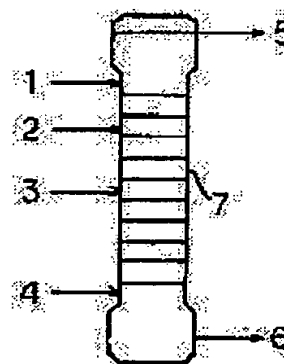
(72)Inventor : KONO SEIJI
MORIYA OSAMU
NOGUCHI TOSHIO
OKAMURA HARUKI

(54) PRODUCTION OF CARBOXYLIC ACID ESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To carry out neutralization of a reaction liquid of esterification by controlling to minimize alkali loss and hydrolysis of an ester in producing a carboxylic acid ester by neutralizing a reaction liquid obtained by subjecting a carboxylic acid to react with an alcohol in the presence of an acid catalyst.

CONSTITUTION: In a production of a carboxylic acid ester by neutralizing a reaction liquid obtained by a reaction of a carboxylic acid and an alcohol in the presence of an acidic catalyst, a catalytic neutralizing tower 7 with a counter current is used and an esterification reaction liquid is fed from under part 4, a strong aqueous alkali from an intermediate part 3 and a weak aqueous alkali from a upper part 2. Thus, a reaction liquid is continuously neutralized by taking out a neutralized oil layer 5 containing a carboxylic acid ester from the top of the tower and an aqueous layer from the bottom of the tower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3291754

[Date of registration]

29.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-286895

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl.⁵C 0 7 C 69/54
67/08

識別記号

Z 8018-4H
8018-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-92639

(22)出願日 平成4年(1992)4月13日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 河野 誠司

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72)発明者 守谷 修

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72)発明者 野口 敏雄

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

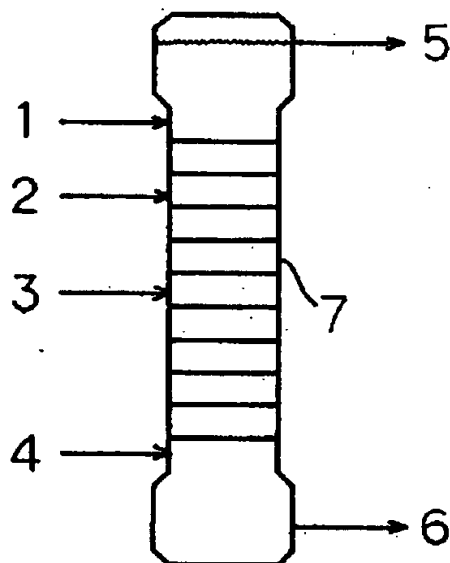
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カルボン酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 カルボン酸とアルコールを酸性触媒の存在下に反応させて得られる反応液を中和してカルボン酸エステルを製造する際に、エステル化反応液の中和をアルカリの損失およびエステルの加水分解反応を極力抑制して行うことを目的とする。

【構成】 カルボン酸とアルコールを酸性触媒の存在下に反応させて得られる反応液を中和してカルボン酸エステルを製造する方法において、向流接触式中和塔を用い、下部よりエステル化反応液を、中間部より強アルカリ水溶液を、上部より弱アルカリ水溶液をそれぞれ供給し、塔頂部よりカルボン酸エステルを含有する中和された油相を、塔底部より水層をそれぞれ抜き出し、反応液を連続して中和することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸とアルコールを酸性触媒の存在下に反応させて得られる反応液を中和してカルボン酸エステルを製造する方法において、向流接触式中和塔を用い、下部よりエステル化反応液を、中間部より強アルカリ水溶液を、上部より弱アルカリ水溶液をそれぞれ供給し、塔頂部よりカルボン酸エステルを含有する中和された油相を、塔底部より水層をそれぞれ抜き出し、反応液を連続して中和することを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項2】 向流接触中和塔上部の弱アルカリ水溶液の供給位置より上部から洗浄水を供給することを特徴とする請求項1記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項3】 向流接触式中和塔が脈動塔、多孔板塔または回転円板塔である請求項1または請求項2記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカルボン酸エステルを製造するに際して、エステル化反応液中に存在する酸性物質を中和する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のエステルの製造法においては、エステル化反応後、反応液を適当な温度まで冷却し、強アルカリ性もしくは弱アルカリ性中和剤の比較的稀薄な水溶液を用いてエステル化反応液を中和し、次にエステル相と水相とに分離し、エステル相は水洗、アルコール除去および蒸留により精製してエステルを製品化していた。一方、水相はこれに含まれている油分の除去回収工程を経て系外に排出していた。

【0003】このうち特に中和工程においては、いったん生成したエステルが高濃度のアルカリ性の条件下に加水分解を受け、収率が悪化する。これを防止するためには稀薄アルカリを用いて、しかも短時間内に中和工程を完了させる必要があった。そのため、エステル化反応時の触媒の有無および中和装置の形式などにもよるが、一般的には、濃度5～10重量%のアルカリ性中和剤の水溶液を用いて、エステル化反応液に対するアルカリ性中和剤の水溶液を容量比で0.3～1として接触効率を増大させ、一方、過剰分の中和剤は循環再使用することなく中和、廃棄されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような稀薄アルカリ水溶液を用いたワンパス方式での中和方法は加水分解反応の抑制効果が大であるが、半面多量のアルカリ性中和剤および多量の水を必要とし、かつアルカリ性中和剤が損失となり、また廃水負荷の増加をきたしていた。

【0005】そのうえエステル製造上最も困難な問題であるスラッジの発生が多くなる欠点を有している。このスラッジは中和処理時にエステル相と水相との界面に発

生する装置の腐食に起因する金属化合物を核とする浮遊不溶のものである。このスラッジの発生が多いと、中和後の油水分離性が極めて悪化し、廃水へ油分が多く同伴し、生成したエステルの損失および廃水負荷を増加させる。これらを防止するため、従来法ではる過もしくは溶媒抽出などにより水相から油分を除去するための工程を必要としていた。

【0006】このような中和工程の改良法としては例えば特公昭45-4974号に記載されている方法がある。すなわちまず第1工程で、エステル化後に反応液中に存在する酸性成分の80～90%を充分混和しながら2～5重量%の濃度の苛性ソーダ水溶液または苛性カリ水溶液を用いて1分以下の滞留時間で中和し、次いで第2工程で、十分混和しながら4～12重量%の炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムの水溶液を添加し、1分以下の滞留時間で、反応液中の酸性成分の中和を完了させる方法である。この方法においては、炭酸ガスの発泡による接触効率の低下および一旦生成したエステルの加水分解反応による損失の両者をおある程度抑制することは可能であるが、中和工程が複雑となり、その上多量のアルカリ性中和剤および多量の水を必要とすることにおいて本質的に変わりはない。

【0007】本発明者らは、従来の稀薄アルカリ水溶液および水を多量に用いる中和方法の問題を解消するための新規な中和方法について鋭意検討した結果、向流接触式中和塔を用い、強アルカリ水溶液、弱アルカリ水溶液をそれぞれ塔の中間部、上部より供給し、下部より反応液を供給して連続して向流接触させることにより問題を解決できることを見出し、本発明に達した。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、カルボン酸とアルコールを酸性触媒の存在下に反応させて得られる反応液を中和してカルボン酸エステルを製造する方法において、向流接触式中和塔を用い、下部よりエステル化反応液を、中間部より強アルカリ水溶液を、上部より弱アルカリ水溶液をそれぞれ供給し、塔頂部よりカルボン酸エステルを含有する中和された油相を、塔底部より水層をそれぞれ抜き出し、反応液を連続して中和することを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法である。

【0009】本発明に用いられるカルボン酸は、生成するエステルが液体または溶媒に溶解するものであれば特に制限されるものではないが、例えば酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、安息香酸などが挙げられる。アルコールについても同様であり、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノールなどが挙げられる。

【0010】本発明におけるエステル化反応液中に存在する酸性物質とは、エステル化反応液中に存在する未反応カルボン酸とエステル化触媒として用いる硫酸であ

る。

【0011】本発明におけるアルカリ性中和剤は水溶液のアルカリ性物質であればよく、強アルカリとして苛性ソーダ、苛性カリ等、弱アルカリとして炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、炭酸カリ、重炭酸カリ等が挙げられる。また強アルカリ水溶液および弱アルカリ水溶液中のアルカリ濃度は約1~10重量%、好ましくは2~5重量%である。約1重量%より小さいと排水量が増大し、約10重量%より大きいとエステル加水分解反応が多くなり好ましくない。

【0012】中和温度は約10~80℃、好ましくは20~60℃である。約10℃未満では液粘性の増加によって液接触が不十分となるほか、油水分離状態も悪くなる。約80℃を越えると加水分解反応が促進されるばかりでなく、分離した水相への油分の溶解が増加し原単位の悪化に繋がる。

【0013】中和剤とエステル化反応液のフィード量比は、反応液中の酸と当量のアルカリを添加するように決定される。中和剤である強アルカリと弱アルカリの添加比はおおよそ1:0.25~0.4が好ましい。これよりも強アルカリの割合が大きくなると加水分解反応の進行が促進され、また弱アルカリの割合が大きくなると、炭酸ガスの発生が増大して分液性が悪化する。

【0014】塔底部よりの抜き出し水相pHは約2~7、好ましくは3~4になるように、エステル化反応液および/またはアルカリ水溶液の供給量が調整される。pHが約2以下では酸分の中和率低下、及び材質上の問題などの点で好ましくない。pHが約7以上では加水分解反応が促進されるためエステル収率の低下に繋がる。

【0015】本発明においては、向流接触式中和塔の下部よりエステル化反応液を、中間部より強アルカリ水溶液を供給し、強アルカリ水溶液供給部以下の部分では中和、水洗効果を持たせることにより、触媒酸分は中和し、カルボン酸は未中和の状態で中和水相を回収することができる。この水相からはカルボン酸を別途回収することも可能である。塔の上部には弱アルカリ水溶液を供給し、弱アルカリによる中和を行うことにより、エステルの加水分解率を0.3%以下に抑えることができる。

【0016】弱アルカリ水溶液の供給部より更に上部から流出油相中に同伴するアルカリ分および中和によって生成する塩を最小限にするため洗浄水を供給してもよい。これらの水は全て下部に流れるため弱アルカリおよび強アルカリはいずれも比較的高濃度の液を直接使用することが可能である。洗浄水の供給量は、通常、エステル化反応液の約15~20vol%である。なお、エステルの種類等によっては洗浄水を供給しなくても、アルカリ等が油相へほとんど同伴しないこともある。

【0017】向流接触式中和塔としては、脈動多孔板塔、ロータリーディスクカラム、充填塔、多孔板塔など通常の抽出に用いられる多段向流接触式の中和塔であ

はいずれも使用可能である。液々分散を良好にするものなら特に制限されるものではなく、また脈動を与えて液々分散を良好にするのが好ましい。多孔板塔の場合は脈動を与えて行うのが好ましい。脈動はエステル化反応液をプランジャーポンプで供給して行うことができる。また、多孔板を上下に振動させる塔を用いることによっても行われる。

【0018】また、液の滞留時間は、中和効率と分液性に大きく影響する。エステル化反応液およびアルカリ水溶液の滞留時間は、通常、0.05~0.1時間程度で行われる。液供給速度が大きすぎると、分散液滴径が大きくなることと、接触時間が短くなることによって中和効率が悪くなる。逆に液供給速度が小さすぎると、滞留時間が大きくなるため、エステルの加水分解反応の促進に繋がる。

【0019】次に本発明を図面で説明する。図1は本発明の概要を示す図である。エステル化反応液はライン4により向流接触中和塔7に送られる。強アルカリ水溶液はライン3より、弱アルカリ水溶液はライン2より、洗浄水はライン1より供給される。酸性成分を中和洗浄により除去された油相はライン5よりオーバーフローで抜き出され、また中和によって生成した塩等を含む水相はライン6より抜き出される。この抜き出し水相は、リサイクルして洗浄水の全部或いは一部として使用しても良い。

【0020】

【発明の効果】本発明の方法によって、エステル化反応液の中和をアルカリの損失およびエステルの加水分解反応を極力抑制して行うことができ、エステル収率を低下させることなくカルボン酸エステルを得ることができる。更に設備的にも非常にコンパクトにすることができる。

【0021】

【実施例】次に実施例で本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0022】実施例1

向流接触式中和塔として多孔板塔を用いてエステル化反応液の中和を行った。多孔板塔は60mmφ×1000mm Hで孔径4mmφ、開孔率20%の多孔板を10枚有するもので、理論段数3.5段相当である。硫酸を触媒としてn-ブタノールとアクリル酸のエステル化反応により得られた、アクリル酸n-ブチル79.7wt%、n-ブタノール15.8wt%、アクリル酸0.6wt%、高沸成分2.7wt%、硫酸1.0wt%および微量のジブチルエーテルから成るエステル化反応液50kg/hを上記の向流接触中和塔の下部に供給した。

【0023】一方、9.0kg/hの2wt%苛性ソーダ水溶液を中和塔の中間部に、4.2kg/hの2wt%炭酸ソーダ水溶液を中和塔の上部に連続供給した。供給位置の間隔はほぼ同じでそれぞれ理論段で1.7段相当である。塔

底部においてプランジャーポンプにより脈動を与えることで液々分散を図った。脈動として、振動数は72 rpm、振幅は30 mmに設定した。温度は、苛性ソーダ水溶液を32℃、炭酸ソーダ水溶液を25℃、エステル反応液を42℃で供給した。

【0024】平均滞留時間が0.06~0.07時間となるように連続中和を行い、中和塔塔頂より中和油相を50 kg/h、塔底より中和水相を13.2 kg/hそれぞれ抜き出した。水相のpHは3.8となり、油相中の酸分は10 ppm以下、ナトリウムイオンは0.5 ppm以下であった。また分液性は良好で、スラッジ及び炭酸ガスの発生も見られなかった。またエステルの加水分解率は0.2%程度であった。

【0025】比較例1

ジャケットを有した1リットルのガラス製攪拌槽を用いて、パッチ仕込みによる中和洗浄を行った。アクリル酸n-ブチル77.6wt%、n-ブタノール18.1wt%、アクリル酸1.2wt%、高沸成分2.1wt%、硫酸1.0wt%および微量のシブチルエーテルから成るエステル化反応液を250.2 g仕込み、これに2wt%の苛性ソーダ水溶液を当量となるように108.3 g混合し、温度70℃のもと500 rpmにて0.5 h攪拌した。静置したところ0.3分後に油水分離し、238.9 gの油相と105.5 gの水相が得られた。抜き出し水相のpHは5.3であったが、油相中にはアクリル酸が0.25 wt%含まれていた。またエステルの加水分解率*

*は約1%であった。

【0026】実施例2

硫酸を触媒として2-エチルヘキサノールとアクリル酸のエステル化反応により得られた、アクリル酸2-エチルヘキシル72.9wt%、2-エチルヘキサノール22.8wt%、アクリル酸0.34wt%、高沸成分3.7wt%、硫酸1.0wt%から成るエステル化反応液について、実施例1と同様に中和を行った。エステル化反応液は49 kg/h、2wt%苛性ソーダ水溶液は9.9 kg/h、2wt%炭酸ソーダ水溶液は4.6 kg/h供給した。中和された油相は47.8 kg/h、水相は17.2 kg/hであった。

【0027】水相のpHは2.0となり、油相中の酸分は約200 ppm、ナトリウムイオンは1 ppmであった。洗浄水を弱アルカリ水溶液の供給部より更に上部から8.2 kg/h供給したところ、油相中の酸分は約50 ppm、ナトリウムイオンは0.2 ppmに低下した。

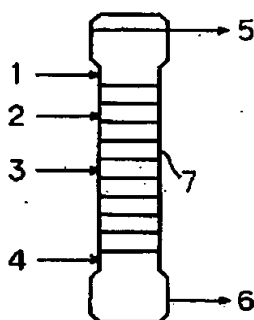
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 洗浄水の供給ライン
- 2 弱アルカリ水溶液の供給ライン
- 3 強アルカリ水溶液の供給ライン
- 4 エステル化反応液の供給ライン
- 5 中和された油相の抜き出しライン
- 6 水相の抜き出しライン
- 7 向流接触式中和塔

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡村 春樹

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内